

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1970-36584R  
DERWENT-WEEK: 197021  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Surface treatment of polymers to improve adhesion

PATENT-ASSIGNEE: USM CORP[USMC]

PRIORITY-DATA: 1968NL-0016271 (November 15, 1968)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
NL 6816271 A		N/A
000	N/A	
DE 1801628 A		N/A
000	N/A	
DE 1801628 B	November 21, 1974	N/A
000	N/A	

INT-CL (IPC): C08F029/00; C08F047/12 ; C08J001/02 ;  
C08L023/02

ABSTRACTED-PUB-NO: NL 6816271A

BASIC-ABSTRACT: IMPROVING WETTABILITY OF POLYMERS BY  
ADHESIVES BY TREATING WITH  
ULTRAVIOLET RADIATION AND A POLYISOCYANATE.. N1-. Degree  
of wettability of  
bodies composed of polymers, which contain at least some  
hydrogen in a carbon  
chain of a repeating unit of the polymer chain, and possess  
a critical surface  
tension for wetting of not more than 35 dynes/cm, is  
improved before bonding  
with an adhesive, by irradiating the surface of the body  
with ultraviolet  
irradiation, and then reacting the treated surface with a  
polyisocyanate.

The treatment enables the surfaces of the polymer bodies,  
esp. bodies composed  
of polymers such as polyvinyl fluoride, polyvinylidene  
fluorodie, polyethylene,  
polypropylene, and ethylene-propylene copolymers, to be  
more easily wetted by

adhesives, such as polyurethanes and polyesters. Stronger bonds are obtained with the adhesives.

TITLE-TERMS:

SURFACE TREAT POLYMER IMPROVE ADHESIVE

DERWENT-CLASS: A35 G03

CPI-CODES: A10-E10; A11-C04; G03-B03;

Multipunch Codes: 01- 038 041 046 047 050 061 062 064 071  
143 144 150 155 169  
170 173 195 209 210 231 239 240 250 303 353 359 40- 435 446  
466 476 597 600 603  
609 688 721 723 01- 032 034 038 041 046 047 050 134 143 144  
150 155 169 170 173  
195 209 210 231 239 240 250 28& 303 353 359 40- 435 446 466  
476 597 600 603 609  
720 721 01- 032 034 038 041 046 052 117 123 143 144 150 155  
169 170 173 195 209  
210 231 239 240 250 27& 303 343 353 359 360 40- 435 446 466  
476 597 600 603 609  
720 721

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 f, 29/00

C 08 f, 47/12

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b4, 29/00

39 b4, 47/12

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1 801 628

Aktenzeichen: P 18 01 628.9

Anmeldetag: 7. Oktober 1968

Offenlegungstag: 11. Juni 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Behandlung eines Körpers aus Polymerharz

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

USM Corp., Boston, Mass. (V. St. A.)

Vertreter:

Endlich, Dipl.-Phys. F.; Patentanwalt, 8034 Unterpfaffenhofen

72

Als Erfinder benannt:

Bragole, Robert Anthony, West Peabody, Mass. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1801628

DIPL.-PHYS. F. ENDLICH  
PATENTANWALT

8034 UNTERPFAFFENHOFEN 2. Oktober 1968  
BLUMENSTRASSE 5 EH/St

TELEFON: (MÜNCHEN) 84 86 98

TELEGRAMMADRESSE:  
PATENDLICH MÜNCHEN

1801628

CABLE ADDRESS:  
PATENDLICH MUNICH

Meine Akte: U-2245

Anmelderin: USM Corporation, 140 Federal Street,  
Boston, Massachusetts, USA

---

Verfahren zur Behandlung eines Körpers aus Polymerharz

---

Die Erfindung betrifft Klebverfahren, insbesondere ein Verfahren zur Verbesserung der Klebwirkung von niederenergetischen Polymerharzkörpern, und derartige Harzkörper mit verbesserter Oberflächenklebwirkung.

Polyalkylen-Kunststoffe, insbesondere Polyäthylen und Polypropylen, haben viele vorteilhafte Eigenschaften einschließlich Beständigkeit gegenüber den meisten Chemikalien und Lösungsmitteln bei normalen Temperaturen, elektrischem Widerstand, Zähigkeit und Biegsamkeit. Wegen dieser und anderer Eigenschaften werden derartige Materialien für zahlreiche Zwecke eingesetzt, bei denen das Anhaften des Materials an sich selbst oder an einer anderen Fläche erforderlich ist.

Diese Materialien haben eine wachsartige, manchmal paraffinartige Oberfläche, das heißt eine niedrige kritische Benetzungsoberflächenspannung (kurz Oberflächenspannung), die die Adhäsion durch die normalerweise verwendeten Klebstoffe oder Beschichtungen beeinträchtigt. In vielen Fällen, zum Beispiel bei Verwendung von biegsamer Polyäthylenfolie oder einem Verbundwerkstoff von Polyäthylen und biegsamen Folien, können heißschmelzende Klebstoffe, die schmelzen und sich mit der Polyäthylenoberfläche vereinigen, zum Ankleben der Oberfläche verwendet werden. Es gibt jedoch viele

009824/1950

Fälle, in denen wegen der Starrheit der zu verbindenden Materialien oder wegen besonderer Umrisse oder anderer Faktoren derartige heißschmelzende Klebstoffe nicht verwendet werden können.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die Oberflächeneigenschaften dieser Materialien mit niedriger Oberflächenspannung so abzuändern, daß sie leicht durch Klebstoffe verklebt werden können. Insbesondere soll ein einfaches, praktisches Verfahren zum Verkleben von Oberflächen mit niedriger Oberflächenspannung unter Verwendung lösungsartiger Klebstoffe angegeben werden. Ferner soll ein Produkt angegeben werden, dessen Hauptkörper aus einem Polymerharz mit niedriger Oberflächenspannung besteht, und der eine verklebbare Oberfläche hat, die einstückig mit dem Hauptkörper des Materials ausgebildet ist.

Gemäß der Erfindung wird ein Körper aus einem Polymerharz mit niedriger Oberflächenspannung einer ultravioletten Strahlung so weit ausgesetzt, daß eine reaktive Oberfläche entsteht, die Hydroxyl- und ungesättigte Gruppen an ihrer Oberfläche aufweist, und dann mit einem Polyisocyanat behandelt, das mit den durch die Bestrahlung erzeugten Hydroxylgruppen reagiert, um eine einstückige Oberfläche auf dem Harzkörper zu ergeben, die durch Klebstoffe anklebbar ist. Klebstoff wird auf der Oberfläche aufgetragen und, wenn sich der Klebstoff im aktiven Zustand befindet, wird der Körper mit der Oberfläche eines zweiten Körpers, mit dem er verbunden werden soll, verklebt.

Materialien, die durch das Verfahren gemäß der Erfindung behandelt werden, sind Unterlagen mit niedriger Oberflächenspannung, die wegen dieser Eigenschaft schwierig mit Klebstoff zu benetzen und zu verkleben sind. Als Materialien mit einer niedrigen Oberflächenspannung werden diejenigen angesehen, deren kritische Oberflächenspannung 35 dyn/cm oder weniger, gemessen durch Berührungswinkelmessungen, aufweisen (vgl. Seite 20 von "Contact Angle, Wettability and Adhesives", Nr. 43 von "Advances in Chemistry Series", 1964, American Chemical Society). Dazu gehören Polyäthylen, Polypropylen, Copolymere von Äthylen und Propylen allein oder mit sehr geringem Anteil eines nichtkonjugierten

Diens, zum Beispiel das im Handel erhältliche Terpolymer EPDM, das etwa 64 % Äthylen, etwa 34 % Propylen und etwa 2 % 1,4-Hexadien aufweist, sowie fluorhaltige Polymere wie Polyvinylfluorid und Polyvinylidenfluorid. Polymere zur Behandlung durch das Verfahren gemäß der Erfindung müssen mindestens etwas Wasserstoff an einer Kohlenstoffkette in einer sich wiederholenden Einheit in der Polymerkette aufweisen.

Der erste Verfahrensschritt ist die Behandlung der Oberfläche des Materials durch ultraviolette Strahlung. Durch die ultraviolette Strahlung fallen auf die Oberfläche des Kunststoffes Photonen, die die Moleküle erregen und chemische und Elektronänderungen in den Oberflächenmolekülen verursachen. Es ist erkannt worden, daß eine ultraviolette Strahlung mit einer Wellenlänge von 2 000 bis 3 500 Å mit einer Energiedichte von  $1\,000\text{ J/m}^2$  ( $100\text{ J/ft}^2$ ) und vorzugsweise von 10 000 bis 60 000  $\text{J/m}^2$  ( $1\,000$  bis  $6\,000\text{ J/ft}^2$ ) eine solche Oberflächenveränderung erzielen, daß bei Behandlung mit Polyisocyanat eine verklebbare Oberfläche erhalten wird. Es ist auch erkannt worden, daß durch Auftragen einer photosensibilisierenden Substanz wie einem Keton die Wirkung der ultravioletten Strahlung ansteigt, so daß kürzere Bestrahlungen ausreichen. Zu den verwendungsfähigen Ketonen gehören Benzophenon, Acetophenon, Benzoin-2-Acetonaphthon usw. Diese photosensibilisierenden Substanzen sind photoreduzierend und lösen bei Einstrahlung Wasserstoff von einem Kohlenstoffatom in einer Kette ohne Kettentrennung. Wahrscheinlich verursacht die Einstrahlung die Bildung von Wasserstoffperoxyd und einen ungesättigten Zustand an der Oberfläche des Polymers, wobei das Wasserstoffperoxyd in ein Hydroxyd übergeht. Die Hydroxylgruppen an der Oberfläche reagieren dann nacheinander mit dem Polyisocyanat, um eine verklebbare Oberfläche zu bilden. Diese Erklärung soll dem besseren Verständnis der Erfindung dienen.

Der nächste Verfahrensschritt ist die Behandlung der ultraviolett bestrahlten Oberfläche mit einem Polyisocyanat. Bevorzugte Polyisocyanate haben eine -NCO-Funktionalität von mehr

als 2, dazu gehören zum Beispiel Triphenylmethantriisocyanat und Polyarylenpolyisocyanat (-NCO-Funktionalität von 2,8). Diese Materialien können in einer organischen Lösungsmittellösung aufgetragen werden. Keine besonderen Anforderungen an Temperatur und Zeit sind für die Berührung notwendig, und es ist erkannt worden, daß die gewünschten Ergebnisse durch einfaches Verteilen einer Lösung auf der ultraviolett bestrahlten Oberfläche und Abwischen der überschüssigen Lösung erhalten werden, wobei die ganze Behandlung bei Raumtemperatur durchgeführt wird. Für das Isocyanat kann irgendein zweckmäßiges Lösungsmittel verwendet werden. Im allgemeinen werden flüchtige Lösungsmittel, die schnell verdampfen, bevorzugt. Als Lösungsmittel können verwendet werden Methylenchlorid, Methyläthylketon und Tetrahydrofuran; es kommen aber auch andere Lösungsmittel infrage, die nicht die Aktivität des Isocyanats beeinträchtigen. Es können Lösungen verwendet werden, die nur 1 Gew.-% <sup>Iso</sup> cyanat enthalten, vorzugsweise wird jedoch eine Konzentration von mindestens 10 % verwendet, um eine größere Wirkung zu erzielen. Wahrscheinlich reagieren die -NCO-Gruppen des Polyisocyanats mit den an der Oberfläche des Materials gebildeten Hydroxylgruppen, so daß die Materialoberfläche nach der Behandlung mit dem Polyisocyanat eine Polyurethanschicht ist, die einstückig mit dem Hauptkörper des Materials mit niedriger Oberflächenspannung verbunden ist.

Es ist erkannt worden, daß die zum Verkleben von Polyurethan einsetzbaren Klebstoffe starke Bindungen an der Oberfläche erzeugen können, die bestrahlt und mit Polyisocyanat behandelt worden ist. Zu den Klebstoffen, die sich als brauchbar herausgestellt haben, gehört eine Lösung eines linearen Polyesterglycolurethans, zum Beispiel eine Lösung von Estane in organischen Lösungsmitteln. Es sind auch eine Lösung eines Polyätherglycolurethans und eine Lösung eines harzigen Polyesters verwendet worden, der durch Kondensation und Polymerisation mindestens einer zweibasischen organischen Säure mit mindestens einem Glycol erhalten wird. Geeignete zweibasische



Säuren sind aromatische zweibasische Säuren wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phenylindan-Zweikarbonsäure, Hexahydrophthalsäureanhydrid und andere, aliphatische zweibasische Säuren wie Azelainsäure, Korksäure, Sebacinsäure und andere. Brauchbare Glycole sind 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Äthylenglycol usw. Die Polyester können durch Kondensation von einer oder mehreren zweibasischen Säuren und einem oder mehreren Glycolen hergestellt werden. Die Polyester können auch durch Polymerisation von Lactonen wie E-Caprolacton hergestellt werden.

Bei einer Abwandlung des Verfahrens kann das zur Reaktion mit der bestrahlten Oberfläche notwendige Polyisocyanat Bestandteil des Klebstoffs oder einer verdünnten Lösung des Klebstoffs sein. Diese Abwandlung macht den besonderen Schritt der Behandlung mit Polyisocyanat überflüssig und führt zu einem Überzug, der leicht selbst nach längerer Aufbewahrungszeit mit einem weiteren Klebstoffüberzug verklebt werden kann. In einer derartigen Klebstofflösung sollte der Polyisocyanatanteil mindestens 1 % betragen.

Wenn lösungsartige Klebstoffe verwendet werden, umfaßt das Verkleben das Auftragen der Lösung, das Verdampfen des Lösungsmittels und ein anschließendes Aktivieren des aufgetragenen Klebstoffs entweder durch ein Lösungsmittel oder durch Wärme.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiel I

Die folgende Serie von Verklebungen wurde vorgenommen, indem Streifen aus Äthylenpropylen-1,4-Hexadienterpolymer (EPDM), und ein beschichtetes Polyesterfasergewebe ("Dacron" (Wz)) mit den beschichteten Seiten miteinander verklebt wurden. Die Oberflächen der beschichteten Seiten wurden wie angegeben mit ultravioletter Strahlung bestrahlt und dann durch "-NCO-Auftragen" behandelt, das heißt durch Bürsten der Oberfläche mit

einer Lösung eines Diisocyanats oder eines Polyisocyanats in einem flüchtigen Lösungsmittel in unterschiedlichen Konzentrationen, wobei der Rest abgewischt wurde und die Oberfläche entsprechend der angegebenen Tabelle trocknen konnte. Die behandelten Oberflächen wurden dann mit einer Klebstoffbeschichtung einer 15-%igen-Lösung in Tetrahydrofuran eines linearen Polyurethans versehen, das durch Kondensation eines Mols von Polyesterglycol ("Niax Polyol D-560" (Wz)) aus der Polymerisation eines Lactons und mit einem Molekulargewicht von etwa 2 000 mit 2 Molen von Methylenbis(4-Phenylisocyanat) und Kettenverlängerung des Kondensationsprodukts durch 1,4-Butandiol erhalten wurde. Das Kettenverlängerungsprodukt hatte eine Glasübergangstemperatur von  $-45^{\circ}\text{C}$ , während die 15-%ige Lösung eine Brookfield-Viskosität von etwa 2 200 cps aufwies. In jedem Fall konnte der Klebstoff 3 h trocknen und wurde dann durch Bürsten mit Tetrahydrofuran aktiviert sowie gegen eine ähnlich klebstoffbeschichtete Oberfläche gepreßt. Die Klebeverbindung wurde nach drei Tagen in einer Abzugprüfeinrichtung untersucht, die die Streifen mit einer Geschwindigkeit von 30 cm/min (12 Zoll/min) trennte.

Die Bestrahlung wurde vorgenommen, indem die Oberfläche in einem Abstand von 12,5 cm (5 Zoll) von einer 1 500 W-Ultraviolettlampe (größte Wellenlänge  $2\,537\text{ Å}$ ) für ausgewählte Zeiten bestrahlt wurde, um die angegebene Dosis zu erreichen. Die photosensibilisierende Behandlung umfaßte das Bürsten der freiliegenden Oberfläche der Beschichtung mit einer 32-%-Lösung von Benzophenon in Toluol und das Verdampfen des Lösungsmittels vor der Bestrahlung der Probe durch die ultraviolette Strahlung.

1801628

Tabelle

Bestrahlung	-NCO-Auftragen	Abziehspannung [kp/cm Breite (lbs/in )]	Art des Fehlers
keine	70 % MDI <sup>+</sup>	0,55 (3)	an der Grenzfläche
"	20 % MDI	0,18 (1)	"
"	1 % MDI	0,09 (0,5)	"
"	70 % PAPI <sup>++</sup>	0,9 (5)	"
"	20 % PAPI	1,15 (6,5)	"
"	1 % PAPI	0,25 (1,5)	"
100 J	70 % MDI	0,55 (3)	"
"	20 % MDI	0,18 (1)	"
"	1 % MDI	0,18 (1)	"
"	70 % PAPI	1,8 (10)	ausgedehntes Entkleben
"	20 % PAPI	1,35 (7,5)	größtenteils an der Grenzfläche
"	1 % PAPI	0,45 (2,5)	größtenteils an der Grenzfläche
1 000 J	70 % MDI	1,05 (6)	an der Grenzfläche
"	20 % MDI	0,35 (2)	"
"	1 % MDI	0,35 (2)	"
"	70 % PAPI	2,5 (14)	ausgedehntes Entkleben
"	20 % PAPI	1,8 (10)	gewisses Entkleben
"	1 % PAPI	0,7 (4)	an der Grenzfläche
photosensi- bilisierende Oberfläche			
100 J	70 % MDI	1,45 (8)	größtenteils an der Grenzfläche
"	20 % MDI	0,7 (4)	"
"	1 % MDI	0,55 (3)	"
"	70 % PAPI	2,7 (15)	vollständiges Entkleben
"	20 % PAPI	2,5 (14)	"
"	1 % PAPI	0,7 (4)	größtenteils an der Grenzfläche

009824/1950

+ Lösung von Methylene-bis(4-Phenylisocyanat) in Tetrahydrofuran

++ Lösung von Polyarylenpolyisocyanat, (-NCO-Äquivalent 2,8) in Tetrahydrofuran

In der Tabelle bedeutet der unter "Art des Fehlers" angeführte Ausdruck "an der Grenzfläche", daß der Fehler im Lösen des Klebstoffs von dem Äthylenpropylendienterpolymer an der Grenzfläche bestand. Das zeigt an, daß der Klebstoff keine benetzende Klebverbindung mit der Terpolymeroberfläche hergestellt hat. "Entkleben" bedeutet, daß tatsächlich das Terpolymer von der Gewebeunterlage abgezogen wurde, und zeigt an, daß die Verbindung zwischen dem Klebstoff und dem Terpolymer sehr gut war, so daß die Klebverbindung stärker als die Verbindung zwischen dem Terpolymer und der Gewebeunterlage war.

Den angeführten Ergebnissen ist zu entnehmen, daß das Auftragen von Polyisocyanat auf die bestrahlte Oberfläche bedeutend stärker als das Diisocyanat die Oberflächeneigenschaften so beeinflusst, daß ein gutes Verkleben mit dem aufgetragenen Klebstoff erreicht wird. Mit der stark bestrahlten Oberfläche erlaubt jedoch sogar das Diisocyanat die Herstellung einer Bindung, die für manche Zwecke fest genug ist. Es ist auch ersichtlich, daß, obwohl eine 1%-Lösung von Isocyanat feststellbare Ergebnisse insbesondere mit den stärker bestrahlten Oberflächen ergibt, bedeutend bessere Ergebnisse bei Lösungen mit höherer Isocyanatkonzentration erhalten werden.

#### Ausführungsbeispiel II

Die folgende Serie von Verklebungen wurde hergestellt, indem Streifen aus Polyvinylfluoridharzfilm mit einer Dicke von etwa  $5 \times 10^{-2}$  mm (2 mil) verklebt wurden, um Lappstöße zu ergeben. Die zu verklebenden Oberflächen der Filmstreifen wurden entsprechend der beigefügten Tabelle vorbehandelt und dann mit einem Klebstoffüberzug von einer 15%-Lösung in Tetrahydrofuran eines linearen Polyurethans versehen, das durch Kondensation von 1 Mol von Polyesterglycol ("Niax Polyol D-560) aus der Polymerisation eines Lactons und mit einem Molekulargewicht von etwa 2 000 mit 2 Molen von Methylenbis(4-Phenylisocyanat) und Kettenverlängerung des Kondensationsprodukts durch 1,4-Butandiol erhalten wurde. In jedem Fall konnte der Klebstoff 3 h trocknen

und wurde dann durch Bürsten mit Tetrahydrofuran und Pressen gegen die ähnlich klebstoffbeschichtete Oberfläche aktiviert. Die Verklebungen wurden nach drei Tagen in einer Streifenabziehprüfvorrichtung untersucht, die die Streifen mit einer Geschwindigkeit von 30 cm/min (12 Zoll/min) trennte.

Sofern eine Bestrahlung vorgenommen wurde, wurde die Oberfläche in einem Abstand von 12,5 cm (5 Zoll) von einer 1 500 W- Ultraviolettlampe (größte Wellenlänge 2 537 Å) angeordnet. Die photosensibilisierende Behandlung umfaßte das Bürsten der freiliegenden Oberfläche des Überzugs mit einer 32%-Lösung von Benzophenon in Toluol und Verdampfen des Lösungsmittels vor der ultravioletten Bestrahlung der Probe.

Tabelle

Bestrahlung	-NCO-Auftragen	Abziehspannung [kp/cm Breite (lbs/in)]	Art des Fehlers
keine	kein	0,18 (1)	an der Grenzfläche
100 J	kein	0,25 (1,5)	"
keine	PAPI <sup>+</sup>	0,18 (1)	"
keine Sensi- bilisierung			
100 J	PAPI	0,35 (2)	kohäsiv
300 J	PAPI	0,35 (2)	"
500 J	PAPI	0,55 (3)	"
1 000 J	PAPI	0,55 (3)	kohäsiv & Material
2 000 J	PAPI	0,7 (4)	Material
3 000 J	PAPI	0,7 (4)	Material
Sensibili- sierung			
100 J	PAPI	0,55 (3)	größtenteils kohäsiv
500 J	PAPI	0,55 (3)	Material
1 000 J	PAPI	0,8 (4,5)	Material

+ 20% Lösung von Polyarylenpolyisocyanat  
(-NCO Äquivalent 2,8) in Tetrahydrofuran

In der Tabelle bedeutet unter "Art des Fehlers" die Bezeichnung "an der Grenzfläche", daß der Fehler in einem Lösen des Klebstoffs von dem Äthylenpropylendienterpolymer an der Grenzfläche bestand. Das bedeutet, daß der Klebstoff nicht richtig benetzte und keine richtige Klebverbindung mit dem Terpolymer herstellte. Die Bezeichnung "kohäsiv" weist auf einen Fehler in dem Klebstoff hin und bedeutet, daß trotz einer gewissen Benetzung und Klebverbindung zwischen dem Klebstoff und dem Terpolymer die Klebverbindung nicht fest genug war. Die Bezeichnung "Material" bedeutet, daß die Verbindung zwischen dem Klebstoff und dem Terpolymermaterial so fest war, daß das Material selbst, das heißt der Polyvinylfluoridfilm unter der Einwirkung der Spannungen während der Streifenabziehprüfung fehlerhaft wurde.

Wie bereits in der Tabelle gezeigt wurde, ist die Kombination der Bestrahlungsbehandlung mit dem Isocyanatauftragen bedeutend wirksamer als das Isocyanatauftragen oder die Bestrahlung allein. Tatsächlich ergibt das Isocyanatauftragen ohne Bestrahlung keinen Vorteil gegenüber der Oberfläche, auf der kein Isocyanat aufgetragen worden ist. Zusammen mit dem Isocyanatauftragen scheint die Festigkeit der Verbindung mit ansteigender Strahlung bis zu etwa  $30\,000\text{ J/m}^2$  ( $3\,000\text{ J/ft}^2$ ) anzusteigen. Die Tabelle zeigt auch, daß die Vorbehandlung der Oberfläche mit einer photosensibilisierenden Substanz die Strahlungsdosis verringert, die für eine gegebene Verbindungsfestigkeit erforderlich ist.

### Ausführungsbeispiel III

Ein hochstehendes Polyäthylenabsatzoberelement wurde mit einer 30%-Lösung von Benzophenon in Toluol gebürstet und getrocknet. Die beschichtete Oberfläche wurde im Abstand von 12,5 cm (5 Zoll) von einer 1 500 W-Ultraviolettlampe (größte Wellenlänge  $2\,537\text{ Å}$ ) angeordnet und 45 sec bestrahlt. Die bestrahlte Oberfläche des Absatzoberelements wurde mit einer 70%-Lösung in Methyläthylketon von Polyarylenpolyisocyanat (PAPI) gebürstet, die insgesamt eine Isocyanatfunktionalität von 2,8-NCO-Gruppen pro Molekül hatte und ein Mischung eines Diisocyanats, eines Triisocyanats sowie eines kleinen

M

Anteils von Tetraisocyanat darstellte. Die Lösung wurde direkt nach dem Bürsten von der Oberfläche abgewischt.

Die Oberfläche eines Gummiabsatzes, der mit dem Polyäthylenabsatzoberelement verbunden werden sollte, wurde ebenfalls mit der Polyisocyanatlösung behandelt und abgewischt. Danach wurden die Oberflächen des Polyäthylenabsatzoberelements und des Gummiabsatzes, die verbunden werden sollten, mit einer 15 Gew.-%-Lösung eines linearen Polyesterglycolurethans (Estane) in Tetrahydrofuran beschichtet, und die Beschichtungen konnten etwa 3 h trocknen. Die Oberflächen wurden dann durch Infrarotstrahlung 30 sec lang bestrahlt, so daß die Oberflächentemperaturen auf etwa 75°C (165°F) anstiegen, wonach der Absatz und das Polyäthylenabsatzelement zusammengefügt und gegeneinander gepreßt wurden. Nach Abkühlen der Verklebung war diese sehr fest, und der Absatz und das Absatzoberelement konnten nicht zerstörungsfrei getrennt werden.

#### Ausführungsbeispiel IV

Ein Polyäthylenabsatzoberelement wurde mit einer 30%-Lösung von Benzophenon in Toluol gebürstet und getrocknet. Die beschichtete Oberfläche wurde im Abstand von 12,5 cm (5 Zoll) von einer 1 500 W-UV-Strahlungsquelle (größte Wellenlänge 2 537 Å) angeordnet und 45 sec lang bestrahlt. Die bestrahlte Oberfläche des Absatzoberelements wurde mit einer Klebstofflösung beschichtet, die eine Mischung von 10 Volumenteilen einer 15 Gew.-%-Lösung in Tetrahydrofuran eines linearen Polyurethans war, das durch Kondensation eines Mols eines Polyesters ("Niax Polyol D-560") mit einem Molekulargewicht von etwa 2 000 aus der Polymerisation eines Lactons mit zwei Molen von Methylenbis(4-Phenylisocyanat) und Kettenverlängerung des Kondensationsprodukts durch 1,4-Butandiol entstanden war, wobei in der Lösung noch 2 Volumenteile einer 20 Gew.-%-Lösung von Triphenylmethantriisocyanat in Methylenchlorid vorhanden waren. Die beschichtete Oberfläche konnte 3 h trocknen.

Die Oberfläche eines Gummiabsatzes, der mit dem Polyäthylenabsatzoberelement verbunden werden sollte, wurde mit einer 70%-Lösung von Polyarylenpolyisocyanat (PAPI) in Methyläthylketon

behandelt. Die Lösung wurde von der Oberfläche direkt nach dem Aufbürsten abgewischt. Danach wurden die Oberflächen des Polyäthylenabsatzoberelements und des Gummiabsatzes, die verbunden werden sollten, mit einer 15%-Lösung des obigen linearen Polyurethans in Tetrahydrofuran beschichtet, und die Beschichtungen konnten 3 h trocknen. Die Oberflächen wurden dann durch Infrarotwärme für 30 sec aktiviert, um die Oberflächentemperatur auf etwa 75°C (165°F) zu bringen, und der Absatz und das Polyäthylenabsatzoberelement wurden dann zusammengefügt und gegeneinander gepreßt. Nach Abkühlung der Klebverbindung war diese sehr fest, und der Absatz und das Absatzoberelement konnten nicht ohne Zerstörung getrennt werden.

#### Ausführungsbeispiel V

"Dacron" (Wz)-Gewebe, das mit einem Terpolymer (EPDM) von etwa 64 % Äthylen, etwa 34 % Propylen und etwa 2 % von 1,4-Hexadien beschichtet war, wurde einer Bestrahlung für 10 sec in einem Abstand von 12,5 cm (5 Zoll) von einer 1 500 W-Ultraviolettlampe (größte Wellenlänge 2 537 Å) ausgesetzt. Das entspricht einer Strahlung von 10 000 J/m<sup>2</sup> (1 000 J/ft<sup>2</sup>). Nach der Bestrahlung wurde die Oberfläche der bestrahlten Beschichtung mit einer 70%-Lösung von Polyarylenpolyisocyanat (PAPI) in Methyläthylketon gebürstet, wobei der Rest abgewischt wurde, und die Lösung trocknen konnte.

Die mit Polyisocyanat behandelte Oberfläche wurde dann mit einer Klebstofflösung beschichtet, die eine 25%-Lösung in Tetrahydrofuran eines Copolyesters enthielt, die durch Kondensation von 27 Gewichtsteilen von Terephthalsäure, 6,6 Gewichtsteilen von Hexahydrophthalanhydrid und 17,65 Gewichtsteilen von Sebacinsäure mit 15,7 Gewichtsteilen von Cyclohexanodimethanol und 26,1 Gewichtsteilen von 1,4-Butandiol erhalten wurde, wobei der Copolyester einen Schmelzpunkt von 120 bis 130°C hatte. Die Klebstoffbeschichtung konnte dann trocknen. Danach wurde die Klebstoffbeschichtung mit Tetrahydrofuran gebürstet, und die Oberflächen der beiden Abschnitte des beschichteten Gewebes wurden gegeneinander gepreßt. Bei einer Streifenabziehprüfung mit einer Geschwindigkeit von 30 cm/min (12 Zoll/min) wurde eine Klebverbindungsfestigkeit von 2,15 kp/cm Breite (12 lb/Zoll Breite) festgestellt.

009824/1950



#### Ausführungsbeispiel VI

"Dacron"-Gewebe, das mit Äthylenpropylendienterpolymer (EPDM) beschichtet war, wurde einer Strahlung für 1 sec in einem Abstand von 12,5 cm (5 Zoll) von einer 1 500 W-UV-Strahlungsquelle ausgesetzt. Das entspricht einer Strahlungsenergie-dichte von etwa  $1\,000\text{ J/m}^2$  ( $100\text{ J/ft}^2$ ). Nach der Bestrahlung wurde die Oberfläche der bestrahlten Beschichtung mit einer 20%-Lösung von Triphenylmethantriisocyanat in Methylenchlorid gebürstet. Die überschüssige Lösung wurde abgewischt, und die Lösung konnte trocknen.

Die mit Polyisocyanat behandelte Oberfläche wurde dann mit einer Klebstofflösung beschichtet, die 15 Gew.-% in Tetrahydrofuran eines linearen Polyurethans enthielt, das durch Kondensation von 1 Mol eines Polyesters ("Niax Polyol D-560"; Molekulargewicht etwa 2000) aus der Polymerisation eines Lactons mit 2 Molen von Methylenbis(4-Phenylisocyanat) und durch Kettenverlängerung des Kondensationsprodukts durch 1,4-Butandiol erhalten wurde. Die Klebstoffbeschichtung konnte dann etwa 3 h trocknen. Anschließend wurde die Klebstoffbeschichtung durch Infrarotbestrahlung für 30 sec aktiviert, um die Oberflächentemperatur auf etwa  $75^{\circ}\text{C}$  ( $165^{\circ}\text{F}$ ) zu erhöhen, und die Oberflächen von zwei Abschnitten des beschichteten Gewebes wurden gegeneinander gepreßt. Bei einer Streifenabziehprüfung mit einer Geschwindigkeit von 30 cm/min (12 Zoll/min) wurde eine Klebverbindungs-festigkeit von etwa 2,15 kp/cm Breite (12 lb/Zoll) festgestellt.

#### Ausführungsbeispiel VII

Ein Polypropylenband wurde mit einer 50%-Lösung von Benzophenon in Tetrahydrofuran gebürstet und trocknen gelassen. Danach wurde die beschichtete Oberfläche des Bands für 10 sec einer Strahlung im Abstand von 12,5 cm (5 Zoll) durch eine 1 500 W-UV-Strahlungsquelle ausgesetzt. Nach der Bestrahlung wurde die Oberfläche der bestrahlten Beschichtung mit einer 70%-Lösung von Polyarylenpolyisocyanat (PAPI) in Methyläthylketon gebürstet, die überschüssige Lösung wurde abgewischt, und die Lösung konnte trocknen.

Die mit Polyisocyanat behandelte Oberfläche wurde dann mit einer Klebstofflösung eines linearen Polyesterurethans (Estane) in Tetrahydrofuran beschichtet, und die Beschichtung konnte 3 h trocknen. Die beschichtete Oberfläche wurde anschließend Infrarotstrahlung für etwa 30 sec ausgesetzt, um die Oberflächen-temperatur auf etwa 75°C (165°F) zu erhöhen, und die Oberflächen der beiden Abschnitte des Bands wurden gegeneinander gepreßt.

Bei einer Streifenabziehprüfung mit einer Geschwindigkeit von 30 cm/min (12 Zoll/min) wurde eine Klebverbindungsfestigkeit von etwa 1,8 kp/cm Breite (10 lb/Zoll) festgestellt.

#### Ausführungsbeispiel VIII

"Dacron"gewebe, das mit einem gummiartigen Copolymer von etwa 98 % Polyisobutylen und 2 % von einem Isopren (Butylgummi) beschichtet war, wurde einer Strahlung für 1 sec in einem Abstand von 12,5 cm (5 Zoll) von einer 1 500 W-Ultraviolettlampe ausgesetzt.

Nach der Bestrahlung wurde die Oberfläche eines Teils der bestrahlten Beschichtung mit einer 1%-Lösung von Methylenbis(4,4'-Phenyl)Isocyanat und die Oberfläche des anderen Abschnitts mit einer 70%-Lösung von Methylbis(4-Phenyl)isocyanat gebürstet, wobei in beiden Fällen die überschüssige Lösung abgewischt wurde und die Lösung trocknen konnte.

Die mit Polyisocyanat behandelten Oberflächen wurden dann mit einer Klebstofflösung beschichtet, die eine 15%-Lösung in Tetrahydrofuran eines linearen Polyurethans enthielt, das durch Kondensation von 1 Mol eines Polyesters (Molekulargewicht etwa 2000) aus der Polymerisation eines Lactons mit 2 Molen von Methylbis(4-Phenyl)isocyanat entstanden war und eine Kettenverlängerung durch 1,4-Butandiol erfahren hatte. Die Klebstoffbeschichtungen konnten dann trocknen. Danach wurden die Klebstoffbeschichtungen mit Tetrahydrofuran gebürstet, und die Oberflächen der beiden Abschnitte des klebstoffbeschichteten Gewebes wurden gegeneinander gepreßt.

Bei einer Streifenabziehprüfung mit einer Geschwindigkeit

1801628

15

von 30 cm/min (12 Zoll/min) wurde eine Klebverbindungsfestigkeit von etwa 2,6 kp/cm Breite (15 lb/Zoll Breite) in jedem Fall festgestellt.

Patentansprüche

009824/1950

2. Oktober 1968 EH/St

Meine Akte: U-2245

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines Körpers aus Polymerharz, der mindestens etwas Wasserstoff an einer Kohlenstoffkette in einer sich wiederholenden Einheit in der Polymerkette enthält und eine kritische Oberflächenspannung von nicht mehr als 35 dyn/cm hat, damit der Körper leicht durch Klebstoffe benetzt und gebunden werden kann, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß eine Oberfläche des Körpers durch ultraviolette Strahlung bestrahlt wird, und daß die Oberfläche in Reaktion mit einem Polyisocyanat gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Polyisocyanat eine -NCO-Funktionalität von mehr als Zwei hat.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Harz Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polyäthylen, Polypropylen oder ein Copolymer von Äthylen und Propylen mit einem geringen Anteil eines nichtkonjugierten Diens ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Strahlungsenergiedichte mindestens  $1\ 000\ \text{J/m}^2$  bei einer Wellenlänge von  $2\ 000 - 3\ 500\ \text{\AA}$  beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Strahlungsenergiedichte etwa  $10\ 000 - 60\ 000\ \text{J/m}^2$  beträgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß eine photosensibilisierende Substanz auf die Oberfläche vor der Bestrahlung aufgetragen wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Behandlung mit dem Polyisocyanat das Auftragen des Polyisocyanats auf die Oberfläche als Lösung in einem inerten, flüchtigen, organischen Lösungsmittel umfaßt, und daß die Polyisocyanatkonzentration der Lösung weniger als 10 % beträgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Behandlung mit dem Polyisocyanat das Auftragen des Polyisocyanats auf die Oberfläche in einer Lösung umfaßt, die mit einer Klebstofflösung in einem inerten, flüchtigen, organischen Lösungsmittel gemischt ist, und daß die Polyisocyanatkonzentration der Lösung mindestens 10 % beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Klebstoff ein Polyätherglycolurethan, ein Polyesterglycolurethan, ein harziger Polyester, entstanden durch Kondensation und Polymerisation von mindestens einer zweibasischen organischen Säure und mindestens einem Glycol, oder ein harzartiger Polyester, entstanden durch Polymerisation von Lactonen, ist.